

# 研究報告書

## 「波長可変な顕微過渡吸収分光を用いた光電変換系における電荷捕捉サイトおよび光退色過程の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 片山 哲郎

### 1. 研究のねらい

電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つ有機系太陽電池に対しては、実用化の一つの壁といわれた 10%を超える光電変換効率も報告されており(11%)、光エネルギー利用の観点からも大きな期待を集めている。低バンドギャップのエネルギー差を考慮すると、単層の有機系薄膜太陽電池の最大変換効率は 10-12%程度と Heeger らによって報告されており、この 11%という値は有機系薄膜太陽電池の光電変換効率がほぼ限界値に近づいてきていること示している。更に、有機系薄膜太陽電池には光耐久性の問題と大面積化に伴う光電変換効率の低下といった解決すべき問題も抱えているが、光劣化や電荷捕捉を抑えるような合理的分子設計指針は提出されていない。問題の一つである大面積化による光電変換効率の低下は、電荷の一部が有機色素の特定サイトに捕捉され、電荷輸送が妨げられることが原因と考えられている。特に、ある程度の面積を持った光電変換素子では、不均一性によって光劣化が生じやすい部位があり、電荷が捉えられやすい部位が存在する。ところが、どのような環境で光分解が生じるか、どのような状態の分子が電荷捕捉サイトとして振舞うのか、といった根本的な疑問点は未解明のままであり、詳細な研究は行われず、光退色や電荷捕捉を少ない試料を合成する明確な分子設計指針が存在していない。よって先述のように光電変換効率が理論限界値に近づいた現状を鑑みると、産業的に有機系薄膜太陽電池が普及するためには、この局所的に捕捉された電荷状態や光退色状態に対する迅速な因子解明が必要となっている。

そこで本研究課題では、これらの未解明な点を明らかにすることが可能である新規の顕微過渡吸収分光手法を確立し、反応因子を解明することを目的とする。電荷捕捉および光退色の反応因子を明らかにすることで、**光耐久性に強く、大面積化可能な有機系太陽電池の設計指針を提出し、学際的に進展をもたらす研究結果のみならず、産業に対しても有機系太陽電池の研究開発速度を飛躍的に上昇させる技術**を提出することをねらいとする。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究の目標課題は顕微過渡吸収測定手法により光電変換系の電荷捕捉および光退色過程を時空間観測し、これらの反応因子を明らかにすることである。初年度は装置搬入のため、既存の装置でバルクレベルの光電導性高分子(ポリ(N-ビニルカルバゾール))において、室温から 10K まで時間分解分光測定を行い、電荷の捕捉サイトの捕捉過程に関するモデルスキームを提出した[Tetsuro Katayama, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2012, 234, 107-114.](論文5)。次年度以降では不均一な化学反応ダイナミクスを観測可能とする A:共焦点型顕微過渡吸収測定装置、B:広視野型顕微過渡吸収測定装置、の二種類の顕微過渡分光測定装置構築

に着手した。共焦点型の顕微過渡吸収測定装置には、集光に反射型の対物レンズを用いることで、通常のガラスを用いた対物レンズよりも励起光や観測光の群速度分散が小さな条件下で測定が可能となるため、高い時間分解能で測定可能となる利点がある。フェムト秒パルス光の群速度を補正した結果、共焦点型ではパルス幅は 20 fs 以下まで圧縮可能であった。一方で、この共焦点型装置では一枚の画像を取得するために数時間必要である測定時間の問題があり、この測定時間の短縮を目的として、CCD を用いた広視野時空間同時観測手法の開発を行った。これは広視野蛍光顕微鏡などで用いられている手法を過渡吸収顕微鏡に応用した手法である。開発した共焦点型、広視野型の過渡吸収顕微測定装置を用いて、P3HT/PCBM 有機薄膜を測定し、140°C でアニールしたものと比較しながらその電荷捕捉の因子を議論した。次に有機無機ペロブスカイト型ハイブリッド太陽電池に対して、顕微過渡吸収測定を行い、サブマイクロメートル程度の空間的に不均一な励起状態の失活を観測し報文した[T. Katayama *et al.*, *Chem.Lett.*, 2014, 43, 1656-1658.]。(論文 1)

## (2) 詳細

### A: 共焦点型および広視野型顕微過渡吸収測定装置の開発

構築した測定装置のブロックダイアグラムを図.1 に示す。装置は光源部(図.1、赤色点線枠)、顕微鏡光学系(図.1、緑色点線枠)、制御部(図.1、青色点線枠)に分けられる。

光源部では 1kHz の再生増幅されたフェムト秒レーザーを用い、これらを非同軸型オプティカルパラメトリック増幅器(NOPA)によって波長変換を行った後、二つの凹面鏡でレーザー径を最適化した後、顕微鏡光学系に導いた。

共焦点型の光学系では集光に反射型対物レンズを用いた。反射型対物レンズには①励起光や観測光の群速度分散が小さな条件下で測定でき、高い時間分解能を有する測定装置として活用できる点、②紫外光や近赤外光の吸収がないため、スペクトル測定に置いて観測領域の広い測定ができるという利点がある。図.2 に示すように試料点において時間分解能は 20 fs 以下の値まで群速度分散補正が可能であった。制御部では、パーソナルコンピュータ上の制御ソフトウェア Labview を用いて、光学遅延台、検出器の制御、データの取得、積算、解析を行っている。検出器には観測光強度を小さく、かつ暗電流の小さなアバランシェフォトダイオードを装置に導入し、自作アナログ回路で信号を増幅した後、A/D 変換を行い、信号取得を行った。この共焦点型の装置では画像の一つの画素を測定するのに 2 秒程度の時間を必要とし、一枚の画像を取得するために数時間必要であると

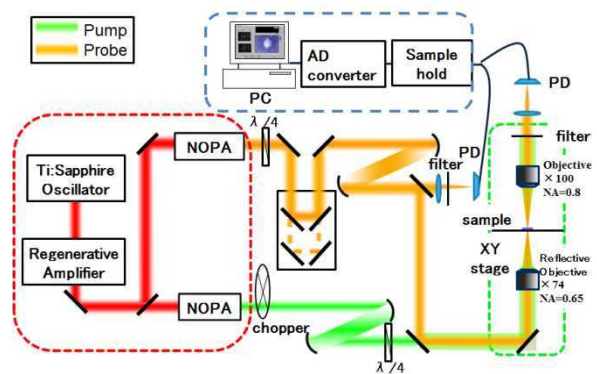


図 1 構築した共焦点型顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラム

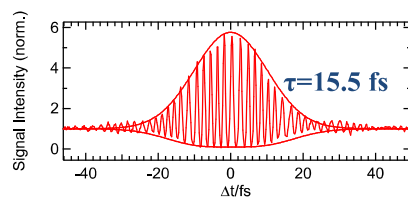


図 2 .顕微鏡下におけるパルス幅を見積もるために行ったピレン結晶の二光子相関波形(590 nm)。縦軸は二光子励起によるエキシマ蛍光強度、横軸は二つのパルス光の時間差。

という測定時間の問題がある。そこでこの測定時間の短縮を目的として、さらに CCD を用いた時空間同時観測手法の開発を行った。これは広視野型の蛍光顕微鏡などで用いられている光学測定手法を過渡吸収顕微鏡に応用した測定手法である。測定に必要な時間は一枚の画像につき、4 秒間程度であり、検出器に用いた CCD の画素数は  $640 \times 480$  であることを考慮すると共焦点型と比べ測定時間は 5000 倍以上短縮されている。

### B:P3HT/PCBM 有機薄膜系への応用

構築した広視野型の装置による P3HT/PCBM 薄膜系の過渡吸光度イメージング画像の一例を示す。図 3 は 590 nm の励起パルス光を P3HT/PCBM 薄膜に照射し、500 fs, 100 ps, 1.5 ns の遅延時間における観測波長 800 nm の過渡吸光度のイメージング結果である。800 nm では、一重項励起状態の吸収と、電荷分離状態である P3HT のポーラロンの吸収帯が観測されることが既に報文されている。

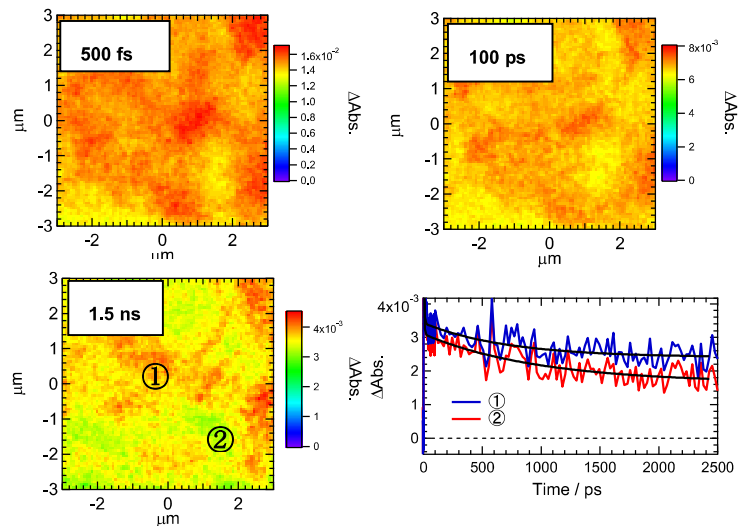


図 3 広視野過渡吸収顕微鏡測定装置を用いた P3HT/PCBM 有機薄膜系における過渡吸光度イメージング画像。(Exc.590 nm, Mon.800 nm)

遅延時間 500 fs では一重項励起状態の吸収に起因される画像が得られた。励起後 100 ps における 800 nm の観測波長領域では、電荷分離反応後の P3HT ポーラロンに対応する吸収も生じていると考えられる。100 ps においては、500 fs の画像に比べると空間的な過渡吸光度の差異が 1 - 5 % 程度とわずかであるが小さくなった。これは、比較的短い時間内に励起子が拡

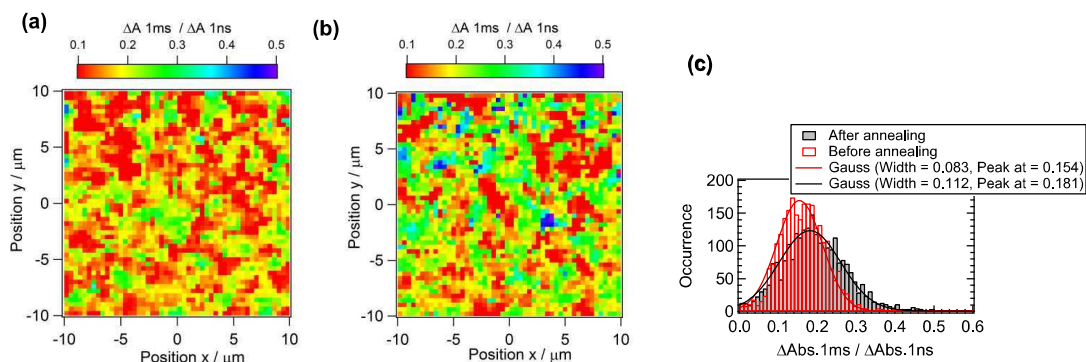


図 4 波長可変過渡吸収顕微鏡による P3HT : PCBM 薄膜(1:1), (a)熱アニール前、(b)140°C30 分間熱アニール後の電荷捕捉イメージング画像。信号は 1ms の信号を 1ns の信号強度で規格化している。(c)ピクセル毎の信号強度比のヒストグラム。散し、励起子-励起子消滅が生じることにより、励起子密度の高い空間範囲の励起子が励起子密度の低い領域よりも迅速に減衰したことによると考えられる。一方、励起後 1.5 ns では、励起

後 500 fs および 100 ps の信号と比較すると、空間分布が明らかに異なる過渡吸光度画像となった。P3HT - PCBM 薄膜の電荷分離反応は 8 ps 程度、および P3HT の励起状態寿命は 330 ps 程度である。そのため、励起後 1.5 ns では P3HT のポーラロンの吸収のみが信号として観測されていると考えられる。図 3 に示すように、それぞれの空間位置で減衰時定数を測定すると、①の位置では 750 ps, ②の位置では 900 ps と減衰時定数が異なっていた。これらの実験結果は、**広視野の顕微過渡吸収測定手法を用いることで、空間的に不均一な励起子拡散過程、および電荷再結合過程を可視化可能であることを示している。**さらに共焦点型顕微過渡吸収測定装置を用いて励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 990 nm で時間変化を測定した。各観測位置における遅延時間 1 ns の過渡吸光度と、レーザー光源の繰り返し周波数 (1kHz) 一周分遅れたパルス(遅延時間 + 1 ms)の過渡吸光度を取得した。990 nm の観測波長では、P3HT のポーラロン、および PCBM のアニオンの吸収が重なって観測される。すなわち遅延時間 1 ns では生成した電荷分離状態の吸収に対応する。その後、生成した電荷は電荷シフト反応とともに二分子再結合反応で減衰していく。二分子反応による電荷の再結合反応はナノ秒からマイクロ秒にわたり進行するため、遅延時間 1 ms では電荷の再結合反応が比較的遅く進行している微小空間領域のみが観測される。図 4(a) に遅延時間 1 ms における過渡吸光度を遅延時間 1 ns の過渡吸光度で規格化し、初期電荷生成量で規格化した電荷再結合反応量の少ない微小領域、すなわち電荷捕捉サイトに起因した信号のイメージング画像を示す。空間的に電荷の減衰量が多い領域と、電荷の減衰量が少ない領域では約 5 倍以上の信号強度の差が見られた。図 4(b) に示すように、熱アニールした試料は信号の強度倍以上大きくなっており、ピクセル毎の信号強度をヒストグラム解析すると長寿命成分の存在率が熱アニールにより 1.2 倍程度増大した(図 4(c))。電荷再結合は電子受容体と電子供与体の相界面で生じるため反応量は表面積に比例する。一方で電荷再結合を逃れた電荷は体積に比例して存在するため、その商として長寿命成分は結晶サイズに比例すると考えられる。この結果は透過型電子顕微鏡によって結晶サイズは同条件の熱アニールにより 1.2-1.5 倍程度増大する報文と符合しており、結晶サイズに比例して長寿命電荷分離状態の濃度が増大していることが明らかとなった。これら長寿命に存在することが光電変換効率の向上に寄与していると考えられる【日本化学会第 94 回春季年会優秀講演賞(学術)、「広視野フェムト秒顕微過渡吸収測定による不均一固体光電変換系における電子移動反応ダイナミクス」<sup>4th</sup>, Apr, 2014.】。

### C: 有機無機ペロブスカイト型太陽電池への応用

さきがけ「太陽光と光電変換機能」2 期生の京都大学若宮准教授との共同研究により、構築した装置を有機無機ペロブスカイト太陽電池へと応用した。TiO<sub>2</sub> を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> を光吸収層に用いた系は、宮坂力らの最初の報文以降、20%に近付くまで飛躍的に光電変換効率が向上し注目されている系である。

まず、図 5 にペロブスカイト太陽電池の模式図(a)と断面 SEM での観測結果(b)を示す。断面 SEM 画像からサブマイクロメートル程度のペロブスカイト層の不均一性を観測した。図 6 に 420 nm の励起光を照射し、760 nm の観測波長で得られた過渡吸光度イメージを 500 fs、10 ps、100 ps に示す。励起直後から正の吸収と負の吸収が観測され、正の信号は 10 ps 経過すると大きく減衰し、一方負の信号は同程度残ったまま、時間と共にほぼ負の信号へと変化していく空間的に不均一な励起状態ダイナミクスが観測された。観測波長 760 nm はペロブスカイトのブリーチ信号が観測される波長領域であり、画像中の負の信号は基底状態の消失信号に対応する。この過渡吸光度の時間変化を図 6(d)に示す。正の信号が観測されている領域は早い減衰が見られた後、数百ピコ秒程度の信号減衰が見

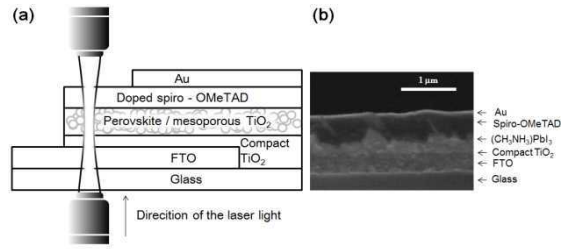


図.5 (a)ペロブスカイト型太陽電池デバイス、(b)SEM を用いたデバイスの断面の観測結果

られた。一方、負の信号領域は数百ピコ秒程度で減衰する成分のみが観測された。

これまで報文されてきた過渡吸収測定では、760 nm の観測波長では、負の信号しか観測されていない。しかし、通常の過渡吸収測定は、観測光の照射範囲は直径がサブミリメートル程度であり、空間的に不均一なダイナミクスが平均化されたものが観測されてきたと考えられる。そこで、顕微鏡下の信号を観測

領域である  $25 \cdot \mu\text{m}^2$  の全領域で平均化を行った。図 6(d)の Avg.の信号に示すように負の信号の立ち上がりと減衰が観測され、以前の報文と同様の挙動を見せた。すなわち、今回顕微過渡吸収測定によって観測された粒界における正の信号は、不均一性で隠れていたダイナミクスであることが分かる。指数関数で解析すると正の信号の減衰は 700 fs、負の信号の減衰は 540 ps の時定数であった。この 540 ps の成分は蛍光寿命においても含まれており、spiro-OMeTAD へのホール移動反応に対応する。700 fs の失活以降は、他の空間領域と同様の挙動を示すことから、一部の粒界では異なる電子状態が光励起直後に存在していると考えられる。すなわち、700 fs 程度の時定数で失活する再結合サイトが本研究で明らかとなった(図 7 に概念図を示す)。これらの結果の一部は速報し(論文1)、今後、顕微過渡吸収スペクトル測定による詳細

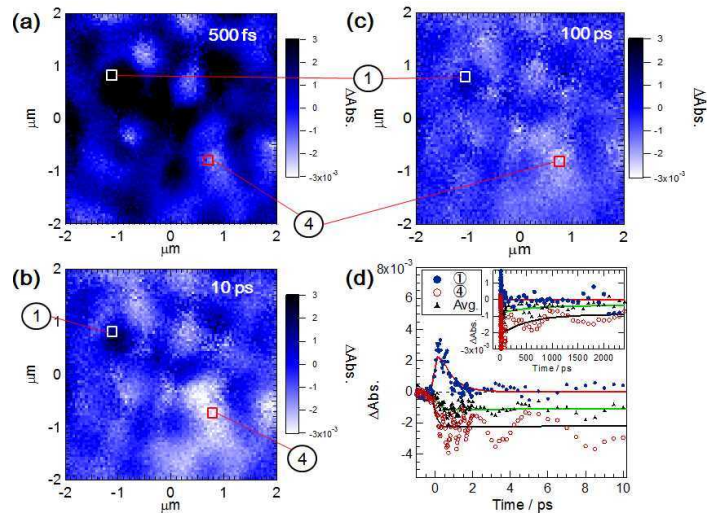


図.6 フェムト秒 420 nm 励起後(a)500 fs、(b)10 ps、(c) 100 ps における観測波長 760 nm の過渡吸収イメージング(d)①と④の空間座標における過渡吸光度の時間変化

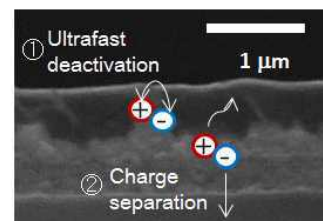


図.7 顕微過渡吸収測定で明らかになった空間的に不均一に存在する再結合サイトの概念図。

を報文していく予定である。

### 3. 今後の展開

今回構築した顕微過渡吸収測定手法は光学顕微鏡であるため空間分解能は回折限界によって制限されているものの、光励起に伴う全ての過渡種の生成、減衰のダイナミクスを観測し、反応機構や反応を律する因子を明らかにするという定性的な点だけでなく、反応収率を求めるという定量性の点からも他の顕微分光手法と比べ利点を持っている。特に、本研究では不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することが可能となった。特にサブミクロン程度の結晶粒界を持つペロブスカイト型太陽電池では、SEM や基底状態の吸収と比較することにより、再結合サイトの詳細が明らかになってきている。今後は①超解像技術を利用し、回折限界以下のバルクヘテロ構造を持った多種多様な有機薄膜太陽電池系に対して応用し、かつ、②これまで通常の過渡吸収測定手法で観測できなかった微小結晶や生体系などのメゾスコピック化学反応系の解明に応用していく予定である。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

##### (研究者)

初年度に光学テーブル、レーザー光源、顕微鏡、検出器を購入し、波長可変顕微過渡吸収測定装置の開発に必要な物品を購入し着手した。開発の途中で共焦点型では測定時間が数時間程度必要であるという問題にあたり、蛍光顕微測定手法として広く普及している広視野型顕微測定手法を顕微過渡吸収測定手法に取り入れるため、次年度には CCD カメラなど必要な物品を揃え、新規装置開発を行っていった。新規装置開発に多大な時間が費やされてしまったため、研究期間内に①光退色過程の観測②多種多様な  $\pi$  共役系高分子誘導体の測定による分子設計指針の提出といった基礎研究と応用研究の橋渡しになる水準まで研究成果の数が到達できてはいないものの、不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することが可能となった。特にサブマイクロメートル程度のサイズの結晶粒界を持つペロブスカイト型太陽電池では、明確に再結合サイトが可視化されている。今後の学際的な研究広がり、社会実装を考えると、十分に普及に耐えうるものであると考えられる。

今後の研究としては、広視野型の顕微過渡吸収測定手法と相補的に超解像測定技術を取り入れ、高い空間分解能で種々の分子系に対する電荷の再結合サイト、捕捉サイト、光退色サイトの詳細を明らかにし、ラマン、電子顕微鏡の結果と比較しながらこれらの反応機構を解明し、高効率かつ長寿命なデバイス設計指針を提出していく予定である。また、空間分解能の向上は、今後の顕微過渡吸収測定手法が太陽電池系の応用のみでなく、メゾスコピックな化学反応の反応機構、反応収率測定へと応用され学際的な裾野を広げていくことが期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

片山研究者は、ポリマー系の有機光電導体および光電変換系の電子移動反応に対する豊富な知見を有しており、また、ナノ秒時間分解過渡吸収スペクトル測定装置や紫外近赤外領域 20 フェムト秒時間分解過渡吸収測定装置の開発を行っており、装置開発にも精通している。

本研究において、不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することに成功している。顕微過渡吸収測定手法により光電変換系の電荷捕捉および光退色過程を時空間観測し、これらの反応因子を明らかにしている点がオリジナルである。高性能の時空間分解分光を駆使して有機系太陽電池の機能解明に挑んだもので、高く評価できる。限られた研究期間の中で着実に成果を挙げている。具体的には、P3HT:PCBM 系太陽電池において、励起子拡散過程、電荷再結合過程の空間的な相違を明らかにすることができた。また、ペロブスカイト太陽電池では、一部の粒界で異なる電子状態が存在する等を明らかにし、面内不均一性に関する興味深い知見を得ている。論文発表や、招待講演も多く、日本化学会発表でも受賞し、評価されている。

顕微鏡過渡吸収分光法による2D 解析を可能とするユニークな方法論の提案であるが、装置構築は出来ており、解析も進んでいることから、研究は着実に進展しているものといえる。新しい計測手法を一から立ち上げ、有効性を実証した手腕は賞賛に値する。幅広い応用例は、本手法の汎用性を示しており、今後実用性があることを十分示している。Review 論文等を書いて宣伝するなど、多くの系に適用して有効性を実証して、今後もこの分野で牽引する科学者として成長することを希望する。

一方で、新規装置の開発設計に長時間を要したため、実際の有機太陽電池の高効率化に向けた作業指針の提案にまで至っていない。今後、測定実験を増やすことで、その研究成果を実際の有機太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。この開発した計測装置を用いて、デバイス研究者との連携による課題解決・効率向上への寄与を期待する。そして、本計測法を発展させ、さらに高分解能の励起子ダイナミクスの計測を実現し、有機系太陽電池の高性能化への貢献を目指して欲しい。面内の情報は耐久性に直結するため、耐久性改善に関しても新たな方策を提案してもらいたい。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Tetsuro Katayama, Akira Jinno, Eisuke Takeuchi, Syoji Ito, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase, Hiroshi Miyasaka "Inhomogeneous deactivation process with UV excitation in submicron grains of lead iodide perovskite-based solar cell as revealed by femtosecond transient absorption microscopy, *Chem.Lett.*, 2014, 43, 1656-1658.

<p>2. <u>Tetsuro Katayama</u>, Kenji Setoura, Daniel Werner, Hiroshi Miyasaka, Shuichi Hashimoto, Picosecond-to-nanosecond dynamics of plasmonic nanobubbles from pump-probe spectral measurements of aqueous colloidal gold nanoparticles, <i>Langmuir</i>, 2014, 30, 9504–9513</p>
<p>3. Tomokatsu Kushida, Cristopher Camacho, Ayumi Shuto, Stephan Irle, Masayasu Muramatsu, <u>Tetsuro Katayama</u>, Syoji Ito, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka, Eri Sakuda, Noboru Kitamura, Zhiguo Zhou, Atsushi Wakamiya, Shigehiro Yamaguch, Constraint-induced structural deformation of planarized triphenylboranes in the excited state, <i>Chem. Sci.</i>, 2014, 5, 1296–1304.</p>
<p>4. Yukihide Ishibashi, <u>Tetsuro Katayama</u>, Hisayuki Saito, Kenichi Yamanaka, Yasutomo Goto, Takao Tani, Tadashi Okada, Shinji Inagaki, Hiroshi Miyasaka, Cooperative conformational change and excitation migration of biphenyl-PMO amorphous film, as revealed by femtosecond time-resolved spectroscopy, <i>J. Phys. Chem. C</i>, 2014, 118, 9419–9428.</p>
<p>5. <u>Tetsuro Katayama</u>, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Direct detection of Electron Transfer Processes in Photoconductive Poly(N-vinylcarbazole) Solid Film Doped with Electron Acceptors: Temperature Dependence of Femtosecond to Microsecond dynamics. <i>J. Photochem. Photobiol. A</i>, 2012, 234, 107–114.</p>

(2) 特許出願

該当無し。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Tetsuro Katayama, The 6<sup>th</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, satellite meeting, 22nd Nov. 2014, *invited talk*. “**Inhomogeneous Deactivation Processes in Lead Iodide Perovskite – based Solar Cell as revealed by Femtosecond Transient Absorption Microscopy**”
2. Tetsuro Katayama, Asian Photochemistry Conference 9–13, Nov. 2014, *short invited lecture*. “**Observation of Inhomogeneous Deactivation Processes in Lead Iodide Perovskite – based Solar Cell by Means of Femtosecond Transient Absorption Microscopy**”
3. 日本化学会第 94 回春季年会優秀講演賞(学術)、「広視野フェムト秒顕微鏡吸収測定による不均一固体光電変換系における電子移動反応ダイナミクス」4<sup>th</sup>, Apr, 2014.
4. 宮坂 博、片山哲郎「光誘起電子移動」『**発光の事典**』(太田信廣ら編)、朝倉書店、2014 年 6 月